

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172330

(P2001-172330A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 20/34		C 0 8 F 20/34	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/06		A 6 1 K 7/06	4 H 0 0 6
C 0 7 C 229/16		C 0 7 C 229/16	4 J 0 3 8
229/30		229/30	4 J 1 0 0
233/38		233/38	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L 外国語出願 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-208246(P2000-208246)	(71)出願人	590000824 ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コ ーポレイション アメリカ合衆国デラウェア州19803-7663, ウィルミントン, ビーオー・ボックス 7663
(22)出願日	平成12年7月5日(2000.7.5)	(72)発明者	ジョン ツァル アメリカ合衆国, ニュージャージー 08502, ベル ミード, ウッドビュー ド ライブ 74
(31)優先権主張番号	0 9 / 3 4 8 0 8 5	(74)代理人	10007/517 弁理士 石田 敬 (外4名)
(32)優先日	平成11年7月6日(1999.7.6)		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

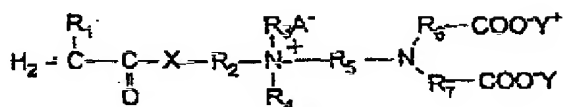
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマー

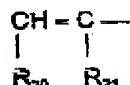
(57)【要約】 (修正有)

【課題】双性イオンモノマーを用いたポリマーは、毛髪処理組成物、木塗料の耐衝撃性、柔軟性を増加させるための塗料組成物において特に有用のため、アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーを提供する。

【解決手段】 式1を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーであって、式中R₁ は



H、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、R₂、R₅ は(CH₂)_nであり、R₃、R₄ はR₁ に準じ、R₆、R₇ は独立して、次の式から選択される。

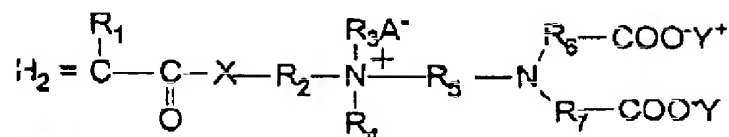


R₂₀は、H、CH₃、COOYから、R₂₁はHまたはCH₃から選択される。

Xは、OまたはNで、Aはハロゲンイオン、Yはカチオンである。

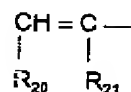
【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造(I)



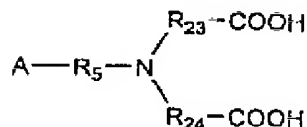
を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーであって、式中、 R_1 は、H、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ (式中、 n は2～12である) であり、 R_3 及び R_4 は独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ (式中、 m は2または3である) であって、 R_6 及び R_7 は独立して

【化2】



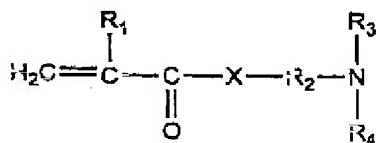
から選択され、式中、 R_{20} は、H、 CH_3 及び COO^-Y^+ からなる群から選択され、 R_{21} はHまたは CH_3 から選択され、Xは酸素または窒素であり、Aはハロゲンイオンであり、Yは独立してカチオンであって、前記双性イオンモノマーはアミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーとの反応生成物であり、そこで、前記アミノ多価カルボン酸は、構造(II)

【化3】



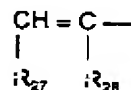
を有し、そして、前記アミン含有モノマーは、構造(II)

【化4】



を有し、式中、 R_{23} 及び R_{24} は独立して

【化5】



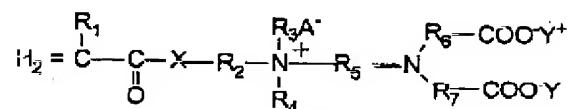
から選択され、式中、 R_{27} は、H、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} はHまたは CH_3 である、前記双性イオンモノマー。

【請求項2】 請求項1に記載の双性イオンモノマーであって、前記アミノ多価カルボン酸がエタノールアミンとメチルアクリレートとを反応させ、その後、塩化チオニルを用いる塩素化及び加水分解により、2-クロルエチルアミノジプロピオン酸を生成させることにより製造される、前記双性イオンモノマー。

【化1】

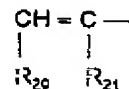
【請求項3】 構造(I)

【化6】



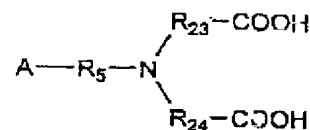
を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーの重合生成物であって、式中、 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ (式中、 n は2～12である) であり、 R_3 及び R_4 は独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ (式中、 m は2または3である) であり、 R_6 及び R_7 は独立して

【化7】



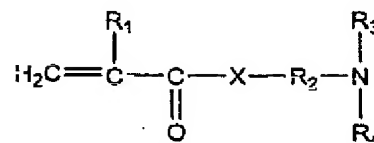
から選択され、式中、 R_{20} はH、 CH_3 及び COO^-Y^+ からなる群から選択され、 R_{21} はHまたは CH_3 から選択され、Xは酸素または窒素であり、Aはハロゲンイオンであり、Yは独立してカチオンであり、前記双性イオンモノマーは、アミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーとの反応生成物であり、そこで、前記アミノ多価カルボン酸は構造(II)

【化8】



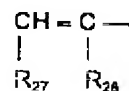
を有し、そして、前記アミン含有モノマーは、構造(II)

【化9】



を有し、式中、 R_{23} 及び R_{24} は独立して、

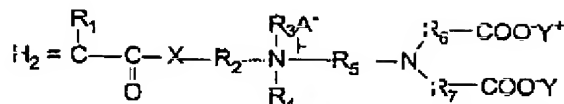
【化10】



から選択され、式中、 R_{27} はH、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} はHまたは CH_3 である、前記重合生成物。

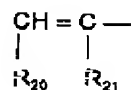
【請求項4】 構造 (I)

【化11】



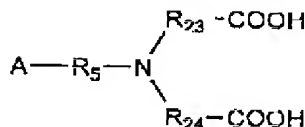
を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーの反応生成物を含むポリマーを含んでなる毛髪処理組成物であって、式中、 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ (式中、 n は2～12である)であり、 R_3 及び R_4 は独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ (式中、 m は2または3である)であって、 R_6 及び R_7 は独立して

【化12】



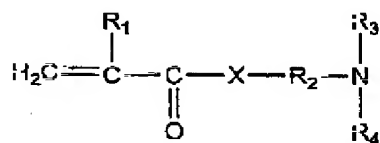
から選択され、式中、 R_{20} はH、 CH_3 及び COO^-Y^+ からなる群から選択され、 R_{21} はHまたは CH_3 から選択され、Xは酸素または窒素であり、Aはハロゲンイオンであり、そして、Yは独立してカチオンであり、前記双性イオンモノマーはアミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーの反応生成物であって、そこで前記アミノ多価カルボン酸は構造 (II)

【化13】



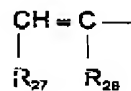
を有し、前記アミン含有モノマーは構造 (III)

【化14】



を有し、式中、 R_{23} 及び R_{24} は独立して

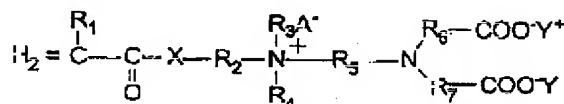
【化15】



から選択され、式中、 R_{27} はH、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} はHまたは CH_3 である、前記毛髪処理組成物。

【請求項5】 構造 (I)

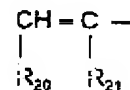
【化16】



を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーの反応生成物を含むポリマーを含んでなる塗

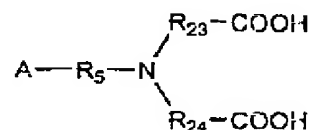
料組成物であって、式中、 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ (式中、 n は2～12である)であり、 R_3 及び R_4 は独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ (式中、 m は2または3である)であり、 R_6 及び R_7 は独立して

【化17】



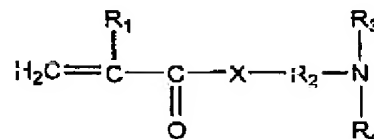
から選択され、式中、 R_{20} はH、 CH_3 及び COO^-Y^+ からなる群から選択され、 R_{21} はHまたは CH_3 から選択され、Xは酸素または窒素であって、Aはハロゲンイオンであり、Yは独立してカチオンであり、前記双性イオンモノマーはアミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーとの反応生成物であって、そこで前記アミノ多価カルボン酸は構造 (II)

【化18】



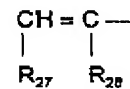
を有し、前記アミン含有モノマーは構造 (III)

【化19】



を有し、式中、 R_{23} 及び R_{24} は独立して

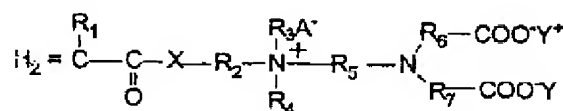
【化20】



から選択され、式中、 R_{27} はH、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} はHまたは CH_3 である、前記塗料組成物。

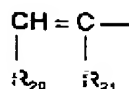
【請求項6】 構造 (I)

【化21】



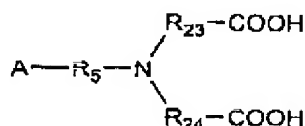
を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーの反応生成物を含むポリマーを含んでなるモルタル組成物であって、式中、 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ (式中、 n は2～12である)であり、 R_3 及び R_4 は独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ (式中、 m は2または3である)であって、 R_6 及び R_7 は独立して

【化22】



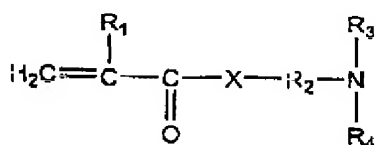
から選択され、式中、 R_{20} は H 、 CH_3 及び COOY からなる群から選択され、 R_{21} は H または CH_3 から選択され、 X は酸素または窒素であって、 A はハロゲンイオンであり、 Y は独立してカチオンであって、前記双性イオンモノマーはアミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーとの反応生成物であり、そこで前記アミノ多価カルボン酸は構造(II)

【化23】



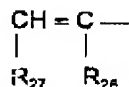
を有しており、前記アミン含有モノマーは構造(III)

【化24】



を有しており、式中、 R_{23} 及び R_{24} は独立して

【化25】



から選択され、式中、 R_{27} は H 、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} は H または CH_3 である、前記モルタル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーの反応生成物である、アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーに関する。

【0002】

【従来の技術】種々のカルボキシベタイン、スルホベタイン、それらのホモポリマー及びコポリマーが従来技術に記載されてきた。米国特許第3,473,998号及び第3,478,001号明細書はスルホベタイン及びそのアクリロニトリルとのコポリマーを記載する。米国特許第3,497,482号明細書はスルホベタインのホモポリマー及び特定のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーを記載する。米国特許第2,777,872号、第2,935,493号及び第2,958,682号明細書はカルボキシベタイン及びそれと種々のエチレン性不飽和化合物とのコポリマーを記載する。米国特許第3,671,502号明細書は、カルボキシベタインまたはスルホベタイン由来の単位及びヒドロキシアルキ

ルアクリレート／メタクリレート、ポリアルキレングリコールアクリレート／メタクリレートまたはポリグリセロールアクリレート／メタクリレート由来の単位を含むコポリマーを記載する。米国特許第5,500,087号明細書は、製紙において、保留助剤及び強度助剤として有用である、アミノ多価カルボキシレートデンプンエーテル誘導体を記載する。

【0003】

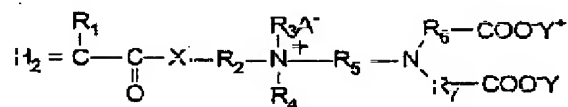
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の技術は、アミノ多価カルボン酸官能性を有する多価カルボキシベタインモノマーまたは双性イオンモノマーを記載していない。さらに、従来の技術は上記モノマーからコポリマーを製造することを記載しない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は構造(I)

【0005】

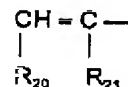
【化26】



【0006】を有するアミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーを提供し、式中、 R_1 は H 、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ (式中、 n は2～12である)で、 R_3 及び R_4 は独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基で、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ (式中、 m は2または3である)で、 R_6 及び R_7 は独立して

【0007】

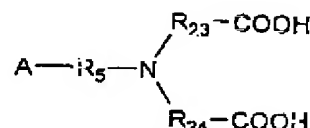
【化27】



【0008】から選択され、 R_{20} は、 H 、 CH_3 及び COOY からなる群から選択され、 R_{21} は H または CH_3 から選択され、 X は酸素または窒素であり、 A はハロゲンイオンで、 Y は独立してカチオンであり、前記双性イオンモノマーは、アミノ多価カルボン酸及びアミン含有モノマーの反応性モノマーであり、そこで、前記アミノ多価カルボン酸は構造(II)

【0009】

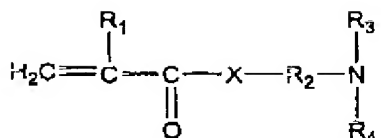
【化28】



【0010】を有し、前記アミン含有モノマーは構造(III)

【0011】

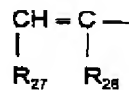
【化29】



【0012】を有し、式中、 R_{23} 及び R_{24} は独立して

【0013】

【化30】



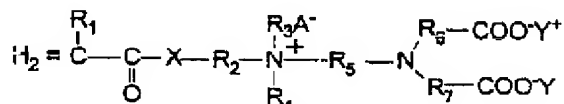
【0014】から選択され、式中、 R_{27} はH、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} はHまたは CH_3 である。本発明の双性イオンモノマーは少なくとも2個の、モノマー中で互に近接しているカルボキシル基を有している。双性イオンモノマーは単独または少なくとも1種の他モノマーといっしょに重合して、特有の性質を有するポリマーを形成することができる。双性イオンモノマーを用いて製造したポリマーは、毛髪に増加した剛性を与える毛髪処理組成物、塗装、特に木材塗装に、耐衝撃性、湿潤接着剤及び柔軟性を与える塗料配合物及びモルタル相容性、特に再分散性粉末との相容性を改良するモルタル組成物において特に有用である。

【0015】

【発明の実施の形態】アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーは、アミノ多価カルボン酸とアミン含有モノマーを反応させることにより製造する。アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーは、構造(I)

【0016】

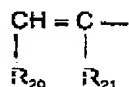
【化31】



【0017】〔式中、 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{CH}_2)_n$ （式中、 n は2～12である）で、 R_3 及び R_4 は独立して、1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ （式中、 m は2または3である）で、 R_6 及び R_7 は独立して、

【0018】

【化32】

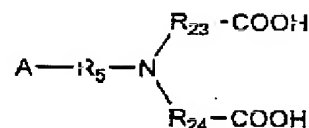


【0019】から選択され、式中、 R_{20} はH、 CH_3 及び COOY からなる群から選択され、 R_{21} はHまたは CH_3 から選択され、Aはハロゲンイオン、好ましくは塩素イオンまたは臭素イオンであり、Yは独立して、カチオン、好ましくは、H、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムである〕を有する。アミノ多価カ

ルボン酸は、構造II

【0020】

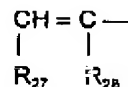
【化33】



【0021】〔式中、 R_5 は $(\text{CH}_2)_m$ （式中、 m は2または3である）で、 R_{23} 及び R_{24} は独立して

【0022】

【化34】



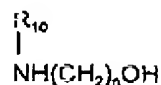
【0023】から選択され、 R_{27} はH、 CH_3 及び COOH からなる群から選択され、 R_{28} はHまたは CH_3

で、Aはハロゲンイオン、好ましくは塩素イオンまたは臭素イオンである〕を有する。アミノ多価カルボン酸は好ましくはアミノアルコールのアミン、好ましくは第1級アミンとオレフィン含有エステルとの間のミハエル反応後、任意のハロゲンイオンによるハロゲン化、好ましくは塩素化または臭素化により製造される。より好ましくは塩素化が用いられる。塩素化は塩化物化合物、たとえば塩化チオニルまたはオキシ塩化リンを用いて行うことができる。精製、たとえば、水蒸気蒸留またはイソプロパノールまたは他の適当な溶媒からの再結晶を用いることができる。

【0024】アミノ多価カルボン酸を製造するのに用いられるアミノアルコールは、構造(IV)

【0025】

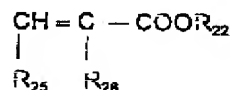
【化35】



【0026】を有し、式中、 R_{10} はHまたは1～18個の炭素原子、好ましくは1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、 m は2または3である。オレフィン含有エステルは、構造(V)

【0027】

【化36】



【0028】を有し、式中、 R_{25} はH、 CH_3 または COOR_{22} から選択され、 R_{26} はHまたは CH_3 から選択され、 R_{22} は1～6個の炭素原子、好ましくは1～3個の炭素原子を有するアルキル基である。好ましくは、オレフィン含有エステルはアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルクロトネート、ジアルキルマレエートまたはジアルキルフマレートから選択され

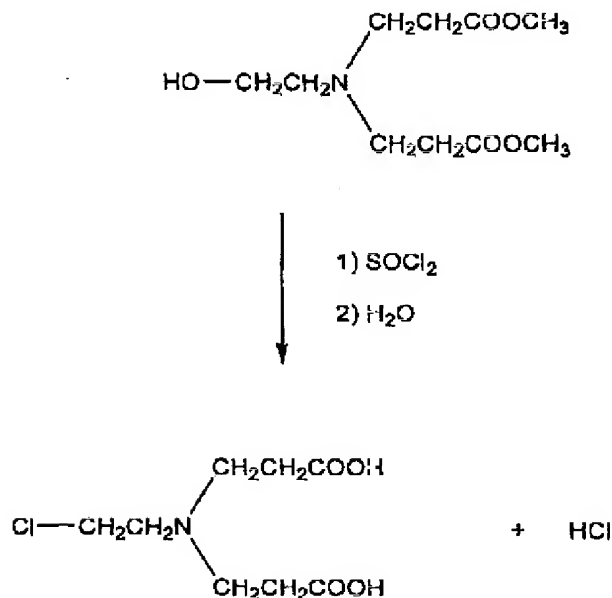
る。

【0029】 R_{10} が水素である本発明の一態様においては、いかなるオレフィン含有エステルもこの反応に許容できる。 R_{10} がアルキル基なら、オレフィン含有エステルはジエステルでなければならない。好ましいジエステルはジアルキルマレエート及びジアルキルフマレエートであって、そこで、アルキル基は1～6個の炭素原子を有している。

【0030】本発明の一態様においては、アミノ多価カルボン酸は、エタノールアミンとメチルアクリレートを反応させ、次いで、塩化チオニルで塩素化し、そして加水分解することにより、アミノジカルボキシル含有試薬である、2-クロロエチルアミノジプロピオン酸を供給することにより製造される。好ましい反応機構は次のとおりである：

【0031】

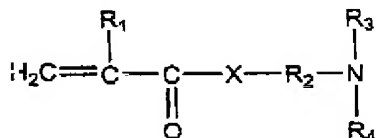
【化37】



【0032】アミン含有モノマーはアミノ多価カルボン酸と反応して、アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーを生成する。アミン含有モノマーは、構造(III)

【0033】

【化38】



【0034】を有し、 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、 R_2 は $(\text{C H}_2)_n$ （式中、 n は2～12である）で、 R_3 及び R_4 は独立して、1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、Xは酸素または窒素である。アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーの形成は、アミ

ン含有モノマーとアミノ多価カルボン酸とを、水性媒体中で約10℃～95℃、好ましくは約20℃～50℃の温度で反応させることを含む。反応は約8.5～13、より好ましくは約9.5～12.5のpHのアルカリ性条件下で行なわれる。pHは、水酸化ナトリウム、または水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等を含む他の一般的な塩基の希水溶液の周期的な添加により適宜調節される。好ましい塩基は水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムである。

【0035】アミノ多価カルボン酸は、固体または水溶液として反応混合物に添加することができる。溶液の好ましい濃度は、試薬の質量に基づいて、20～50質量％である。代替方法においては、アミノ多価カルボン酸溶液を、アミン含有モノマーに添加する前に所望のアルカリ性pHにする。この代替方法において、反応混合物に導入する時、試薬は酸よりは塩または、部分的に中和された酸の形である。

【0036】反応時間は、用いられるアミノ多価カルボン酸の安定性及び反応性、温度、pH、反応の規模のような因子に依存して約0.2～24時間変るだろう。一般に好ましい反応時間の範囲は約1～16時間である。反応の完了後、反応混合物のpHを任意の市販の酸、たとえば、塩酸、硫酸、酢酸等で約3～9に調整する。上記酸は適宜希水溶液として加えてもよい。最終pH及び用いられた塩基に依存して、カルボキシル基はカルボン酸または対応する塩のいずれかとして存在することができる。

【0037】アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーの回収は、当技術分野で既知の方法、たとえば、沈澱により容易に達成し得る。次の非限定例はさらなる本発明の面を説明する。

例1

アミノ多価カルボン酸試薬の製造

(2-クロロエチルアミノジプロピオン酸) 水冷却縮器、機械的攪拌機及び添加漏斗を備えた1リットル3首丸底フラスコに30g(0.49モル)のエタノールアミンを装填した。フラスコを10℃まで冷却し、84.6g(0.98モル)のメチルアクリレートを添加漏斗に装填した。メチルアクリレートの半分を10℃以下の反応温度を維持するような速度でゆっくり反応に加えた。酢酸エチルを生成する固体の可溶化を助けるために加えた。

【0038】メチルアクリレートの残りの半分を、10℃以下の温度を保ちながらゆっくり反応に加えた。添加が完了した時、反応をゆっくり室温まで暖め、次いで48℃まで加熱し、18時間保持して中間体(ヒドロキシエチルアミノジプロピオン酸メチルエステル)を生成させた。次の手順に従って、ヒドロキシエチルアミノジプロピオン酸メチルエステルを塩素化した。添加漏斗に1

83.4ml (2.50モル)の塩化チオニル(SOCl_2)を装填し、冷却し、温度を 20°C 未満に維持しながら、ヒドロキシエチルアミノジプロピオン酸メチルエステルに加えた。添加の完了後、反応を $80\sim 90^\circ\text{C}$ に加熱し、2時間維持した。反応容器を 30°C 未満まで冷却し、約75mlの水を加えて、あらゆる残存塩化チオニルを破壊し、遊離の酸を放出させた。水及び他の揮発物を真空下に除去し、生成物をイソプロパノール中への沈澱により精製した。2-クロルエチルアミノジプロピオン酸及びヒドロキシエチルアミノジプロピオン酸メチルエステルの構造をNMRで確認した。2-クロルエチルアミノジプロピオン酸の塩素分析により、13.57%有機塩素(理論量の98.7%)であることが測定された。

【0039】例2

アミノ多価カルボン酸試薬の製造

(2-クロルエチルアミノジプロピオン酸)メチルアクリレートにエチルアクリレートで置換した以外は例1の手順を用いた。2-クロルエチルアミノジプロピオン酸及びヒドロキシエチルアミノジプロピオン酸エチルエステルの構造をNMRで確認した。2-クロルエチルアミノジプロピオン酸の塩素分析は13.61%(理論量の99%)有機塩素であることが測定された。

【0040】例3

アミノ多価カルボン酸官能性を含有する双性イオンモノマー(DMAPMA/CEPA)の製造

130gの例1で製造した2-クロルエチルアミノジプロピオン酸の25%溶液、98.6gのNaOHの20.27%溶液(0.125モル)を、21.25gのジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)を含有しているビーカーに、pH9.2~9.4及び氷水浴を用いて、 $10\sim 15^\circ\text{C}$ の温度を維持しながら、ゆっくりと加えた。NaOHの添加の完了後、反応混合物の温度は 40°C まで上昇し、攪拌しながら3時間維持した。反応生成物を約 25°C まで冷却し、攪拌を16時間継続した。生成物は薄黄色に見えた。NMRスペクトル分析は100%のモノマーが合成されたことを示した。

【0041】例4

アミノ多価カルボン酸官能性を含有する双性イオンモノマーの製造

130gの例1で製造した2-クロルエチルアミノジプロピオン酸の50%溶液、80gのNaOHの50%溶液を、85.0gのジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)の50%水溶液を含有しているビーカーに、pH約9.0及び氷水浴を用いて $10\sim 15^\circ\text{C}$ の温度を維持しながら、ゆっくりと加えた。NaOHの添加の完了後、反応混合物の温度は 40°C まで上昇し、攪拌しながら3時間維持した。反応生成物を約 25°C まで冷却し、黄褐色の色に見えた。NMRスペクトル

分析は75%のモノマーが合成したことを示した。

【0042】例5

アミノ多価カルボン酸官能性を含有する双性イオンモノマーの製造

130gの例1で製造した2-クロルエチルアミノジプロピオン酸の50%溶液、74gのNaOHの50%溶液を、85.0gのジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)の50%水溶液を含有しているビーカーに、pH約8.0及び氷水浴を用いて $10\sim 15^\circ\text{C}$ の温度を維持しながら、ゆっくりと加えた。NaOHの添加の完了後、反応混合物の温度は 40°C まで上昇し、攪拌しながら6時間維持した。反応生成物を約 25°C まで冷却し、黄褐色の色に見えた。生成物のpHは8であった。NMRスペクトル分析は、45ppmのDMAPMA第3級アミンピークの消失及び第4級アンモニウムピークによる50ppmのピークの出現により示されたように、100%のモノマーが合成されたことを示した。多少の重合反応も認められた。

【0043】例6

アミノ多価カルボン酸試薬、すなわち、2-クロルエチル、N-メチルアミノスクシン酸の製造

水冷凝縮器、機械式攪拌機及び添加漏斗を備えた、250ミリリットル3首丸底フラスコに60g(0.80モル)のN-メチルアミノエタノールを装填した。ジメチルマレエート(115.3g、0.80モル)を攪拌しながら、約30分間かけてゆっくり加えた。反応を 45°C まで温め、18時間攪拌した。反応が完了した時、生成物を75mlのトルエンと共に、添加漏斗、機械式攪拌機、油浴及び蒸留ヘッドを装備した、1000ミリリットル4首丸底フラスコに移した。添加漏斗に110mlの塩化チオニルを装填し、反応にゆっくり添加して 35°C 以下の温度に保った。添加後、反応を 80°C で30分加熱した。ヘッド温度が3分間 $98\sim 100^\circ\text{C}$ に達するまで、トルエンを水蒸気蒸留した。生成物を冷却し、ろ過し、次いで分析し、所望の化合物、すなわち、2-クロルエチル、N-メチルアミノスクシン酸が製造されたことを示す、許容し得る塩素値及びNMR値を示した。

【0044】この試薬を例3と同様な手順でDMAPMAと反応させて、アミノ多価カルボン酸官能性を有する双性イオンモノマーを製造した。

例7

ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸/例3で製造したDMAPMA/CEPA(38:29:13:20)のコポリマーの製造

38gのブチルアクリレート、29gのメチルメタクリレート、13gのメタクリル酸及び22gのエタノールの混合物を調製した。30%の混合物を0.74g(11gのエチルアルコールに溶解した)のト-ブチルペルオクトエート開始剤と共に加熱して還流させた。5分後、残りの70%の混合物を添加漏斗により反応器に3

時間にわたり滴加した。同時に別の添加漏斗で、40 gの例3で製造した双性イオンモノマーの50%水溶液を反応器に3時間にわたり滴加した。モノマーの遅い添加の開始2時間後、25 gの開始剤の1.5%エタノール溶液を2時間にわたり加えた。内容物をさらに4.5時間還流に保持した。内容物を冷却した。

【0045】還流中の220 gのポリマー溶液に、100 gの水中の12.1 gの3-アミノプロパノールを加え、コポリマーのカルボキシレート官能性を中和した。内容物を水蒸気蒸留してエタノールを除去した。得られたコポリマーエマルションを冷却し、ろ過し、15%固体まで希釈した。

例8 (比較)

ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸/N,N-ジメチル-N-メタクリルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン内部塩(SBE)の製造

N,N-ジメチル-N-メタクリルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン内部塩(SPE)を本発明の双性イオンモノマーと置換した以

表I

ポリマー 例7 (本発明の コポリマー)	光沢	剛性	乾燥くし通り	フレーク
	7/8	8/8	4/8	4/8

例9

(BALANCE) 表Iの結果は、光沢に関して、8人の評価者の内7人が、市販のコポリマーBALANCEに比較して例7の双性イオンコポリマーを好んだことを示す。表Iは、8人の評価者の内8人が、剛性特性に関して、市販のコポリマーBALANCEに比較して例7の双性イオンコポリマーを好んだことを示す。評価者は、乾燥くし通り性及びフレーク性は両方の房の間で等しいと決定した。したがって、表Iの結果は、市販のコポリマーに比較して本発明のコポリマーは明らかに優れた剛性特性を示している。

表II

ポリマー 例7 (本発明の コポリマー)	光沢	剛性	乾燥くし通り	フレーク
	5/8	7/8	4/8	4/8

例8

(SPEを含むコポリマー) 表IIの結果は、光沢に関して、8人の評価者の内5人が、例8のコポリマーに比較して例7の双性イオンコポリマーを好んだことを示す。表IIは、さらに、8人の評価者の内7人が、剛性特性に関して、例8のコポリマーに比較して例7の双性イオンコポリマーを好んだことを示す。評価者は、乾燥くし通り性及びフレーク性は両方の房の間で等しいと決定した。したがって、表IIの結果は、本発明のコポリマーの

外は例7の重合手順を用いた。

【0046】例9 (比較)

ナショナル スターチ アンド ケミカル カンパニーから得られるBALANCEを、例7に記載したのと同様な手順に従って、ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸(44:43:13)から製造する。

例10

ヘアスプレー用途におけるコポリマーの比較

例7で製造したアミノジカルボン酸官能性を有する双性イオンポリマーを55%VOCヘアスプレー用途において評価した。

【0047】ナショナル スターチ アンド ケミカル カンパニーから得られるコポリマーであるBALANCEも55%VOCヘアスプレー用途において評価した。8人の評価者が、各ヘアスプレーで別々に処理した毛髪の房を比較し、どの毛髪の房がより望ましい性能特性を示すかについて決定した。試験結果を表Iに要約する。

【0048】

【0049】例11

ヘアスプレー用途におけるコポリマーの比較

例7で製造したアミノジカルボン酸官能性を有する双性イオンポリマーを55%VOCヘアスプレー用途において評価した。さらに、SPEを含有する例8で製造したコポリマーを55%ヘアスプレー用途で評価した。

【0050】8人の評価者が、各ヘアスプレーで別々に処理した毛髪の房を比較し、どの毛髪の房がより望ましい性能特性を示すかについて決定した。試験結果を表IIに要約する。

明らかに優れた剛性特性を示している。

【0051】例12

ポリウレタン分散剤をポリプロピレングリコール、イソホロンジイソシアネート及びジヒドロキシメチルプロピオン酸を反応させることにより製造した。ブチルアクリレート、メチルメタクリレート及び例3で製造したDMAPMA/CEPAモノマーを30:70:0.7の質量比で含有するエマルション重合を、モノマーの総質量に基づいて約25質量%の前記ポリウレタン分散剤の存

在下で行った。

【0052】得られたコポリマーを25%の顔料体積濃度(PVC)で半光沢ペイント配合物で評価した。ペイントをPaul N. Gardnerから得られる耐スクラブ装置、型#D10Vを用いてASTM D 2486により耐スクラブ性について評価した。ペイントは、DMAPMA/CEPAモノマーを含有しない対照(270サイクル)よりも顕著に高い湿潤接着性(470サイクル)を

示した。

【0053】例13

例12で製造したコポリマーを含有するモルタル組成物を製造した。モルタル組成物はクリーム状の滑らかな感触を示し、それはモルタル相容性を示した。さらに、モルタル組成物はより容易なポンプ輸送性及び型への充填性を示した。添付の特許請求の範囲及び精神の内で、当業者は変更及び修正をすることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 F 20/60		C 0 8 F 20/60	
C 0 9 D 133/16		C 0 9 D 133/16	
133/24		133/24	
(72)発明者 シルロソマ ワンルガタンガ		F ターム(参考)	4C083 AD131 AD132 CC33 DD08
アメリカ合衆国, フロリダ 33774, ラル			EE06
ゴ, キンバリー ドライブ 13863			4H006 AA01 AB68 AB70 BS10 BT12
			BU32 BU50
			4J038 CG031 CG141 CG171 CH031
			CH211 CH231 GA06 GA09
			4J100 AL08P AM14P AN13P BA15P
			BA31P BA33P CA01 JA01
			JA61

【外国語明細書】

1. Title of the Invention

ZWITTERIONIC MONOMER HAVING AMINO-
MULTICARBOXYLIC ACID FUNCTIONALITY

2. Detailed Description of the Invention

[Technical Field of the Invention]

This invention relates to a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality which is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer.

[Prior Art]

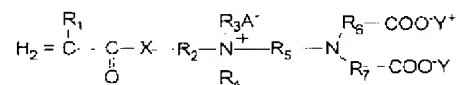
Various carboxybetaines, sulfobetaines, homopolymers and copolymers thereof have been described in the prior art. U.S. Patent Nos. 3,473,998 and 3,478,001 describe sulfobetaines and copolymers thereof with acrylonitrile. U.S. Patent No. 3,497,482 describes homopolymers of sulfobetaines and copolymers with certain ethylenically unsaturated monomers. U.S. Patent Nos. 2,777,872; 2,935,493; and 2,958,682 describe carboxybetaines and copolymers thereof with various ethylenically unsaturated compounds. U.S. Patent No. 3,671,502 describes copolymers comprising units derived from carboxybetaines or sulfobetaines and units derived from hydroxyalkyl acrylates/methacrylates, polyalkylene glycol acrylates/methacrylates or polyglycerol acrylates/methacrylates. U.S. Patent No. 5,500,087 describes amino-multicarboxylate starch ether derivatives which are useful as retention and strength aids in papermaking.

[Problems to be Solved by the Invention]

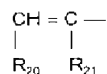
However, the prior art does not describe multicarboxybetaine monomers or zwitterionic monomers having amino-multicarboxylic acid functionality. Moreover, the prior art does not describe preparing copolymers from such monomers.

[Means for Solving the Invention]

The present invention provides a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)

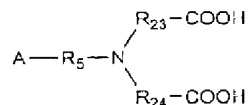


wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$ where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(\text{CH}_2)_m$ where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from

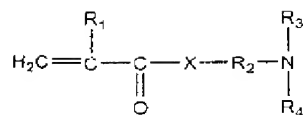


wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOY ; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide; and Y is independently a cation;

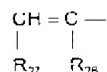
said zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer, wherein the amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



and the amine containing monomer has Structure (III)



wherein R_{23} and R_{24} are independently selected from



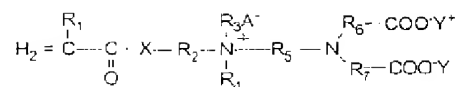
wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOH ; and

R_{28} is H or CH_3 .

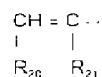
The zwitterionic monomers of the invention have at least two carboxyl groups which are in close vicinity to each other in the monomer. The zwitterionic monomers may be polymerized alone or in combination with at least one other monomer to form a polymer having unique properties. Polymers prepared with the zwitterionic monomer are especially useful in hair treatment compositions to provide increased stiffness to hair, in coating formulations to increase the impact resistance, wet adhesion, and flexibility of the coating, especially wood coatings, and in mortar compositions to improve mortar compatibility, especially with redispersible powders.

[Mode for Carrying Out of the Invention]

The zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality is prepared by reacting an amino-multicarboxylic acid with an amine containing monomer. The zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)

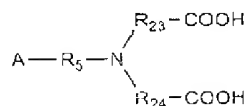


wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, R_2 is $(CH_2)_n$, where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(CH_2)_m$, where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from

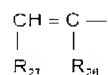


wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and $COO^- Y$; R_{21} is selected from H or CH_3 ; A is a halide, preferably chloride or bromide; and Y is independently a cation, preferably H, alkali metal, alkaline earth metal, or ammonium.

The amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



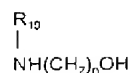
wherein R_5 is $(CH_2)_m$, where m is 2 or 3; R_{23} and R_{24} are independently selected from



wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and $COOH$; R_{28} is H or CH_3 ; A is a halide, preferably chloride or bromide.

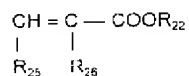
The amino-multicarboxylic acid is preferably prepared by a Michael reaction between an amine or an aminoalcohol, preferably a primary amine, and an olefin containing ester followed by halogenation with any halide and preferably chlorination or bromination. More preferably chlorination is used. The chlorination may be carried out using chloride compounds such as thionyl chloride or phosphorus oxychloride. Purification such as by steam stripping or recrystallization from isopropanol or other suitable solvents may be employed.

The amino alcohol used in preparing the amino-multicarboxylic acid has structure (IV):



wherein R_{10} is H or an alkyl group having 1 to 18 carbon atoms, preferably 1 to 8 carbon atoms, m is 2 or 3.

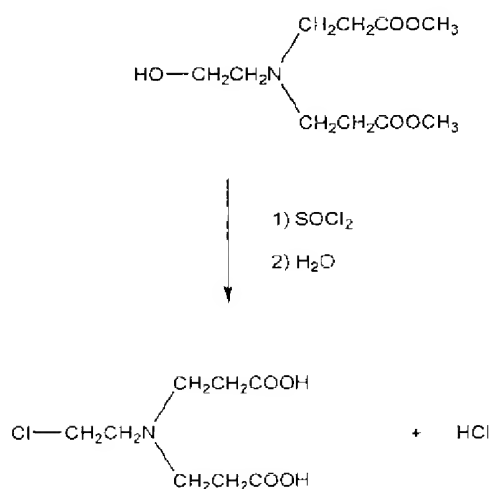
The olefin containing ester has Structure (V):



wherein R_{25} is selected from H, CH_3 , or $COOR_{22}$; R_{26} is selected from H or CH_3 ; and R_{22} is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, preferably 1 to 3 carbon atoms. Preferably, the olefin containing ester is selected from alkyl acrylates, alkyl methacrylates, alkyl crotonates, dialkyl maleate, or dialkyl fumarate.

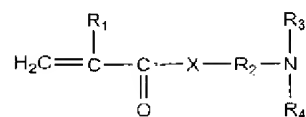
In one embodiment of the invention where R_{10} is hydrogen then any olefin containing ester is acceptable for the reaction. If R_{10} is an alkyl group then the olefin containing ester must be a diester. Preferred diesters are dialkyl maleate and dialkyl fumarate, wherein the alkyl group has 1 to 6 carbon atoms.

In one embodiment of the invention, the amino-multicarboxylic acid is prepared by reacting ethanolamine with methyl acrylate followed by chlorination with thionyl chloride and hydrolysis to provide the aminodicarboxyl containing reagent, 2-chloroethylaminodipropionic acid. A preferred reaction scheme is as follows:



An amine containing monomer is reacted with the amino-multicarboxylic acid to form the zwitterionic monomer having amino-

multicarboxylic acid functionality. The amine containing monomer has Structure (III):



wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$ where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; and X is oxygen or nitrogen

The formation of the zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality involves reacting the amine containing monomer with the amino-multicarboxylic acid in an aqueous medium at a temperature of from about 10°C to 95°C, preferably from about 20°C to 50°C. The reaction is carried out under alkaline conditions at a pH of from about 8.5 to 13, more particularly from about 9.5 to 12.5. The pH is conveniently controlled by the periodic addition of a dilute aqueous solution of sodium hydroxide or other common base including potassium hydroxide, calcium hydroxide, sodium carbonate, ammonium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide, etc. The preferred bases are sodium and potassium hydroxide.

The amino-multicarboxylic acid may be added to the reaction mixture as a solid or an aqueous solution. The preferred concentration of the solution is 20 to 50% by weight, based on the weight of the reagent. In an alternative method, the amino-multicarboxylic acid solution is brought to the desired alkaline pH prior to its addition to the amine containing monomer. In this

alternative method, the reagent is in the form of a salt rather than an acid or partially neutralized acid when it is introduced to the reaction mixture.

Reaction time will vary from about 0.2 to 24 hours depending on such factors as the stability and reactivity of the amino-multicarboxylic acid employed, the temperature, pH, the scale of the reaction. In general, the preferred range of reaction time is from about 1 to 16 hours.

After completion of the reaction, the pH of the reaction mixture is adjusted to from about 3 to 9 with any commercial acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid, acetic acid, etc. Such acids may be conventionally added as a dilute aqueous solution. Depending on the final pH and the base used, the carboxyl group can be present as either the carboxylic acid or the corresponding salt.

Recovery of the zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality may be readily accomplished by methods known in the art such as precipitation.

The following nonlimiting examples illustrate further aspects of the invention.

EXAMPLE 1

Preparation of an amino-multicarboxylic acid reagent
(2-chloroethylaminodipropionic acid).

A 1L three neck round bottom flask fitted with a water cooled condenser, mechanical stirrer and addition funnel was charged with 30 g (0.49 mole) of ethanolamine. The flask was cooled to 10°C and 84.6 g (0.98 mole) of methyl acrylate was charged to the addition funnel. One half of the methyl acrylate was added slowly to the reaction at such a rate as to maintain

the reaction temperature at or below 10°C. Ethyl acetate was added to help solubilize the forming solid.

The second half of the methyl acrylate was added slowly to the reaction while keeping the temperature at or below 10°C. When the addition was completed, the reaction was slowly warmed to room temperature and then heated to 48°C and held for 18 hours to form an intermediate (hydroxyethylaminodipropionate methyl ester).

The hydroxyethylaminodipropionate methyl ester was chlorinated according to the following procedure: An addition funnel was charged with 183.4 ml (2.50 mole) of thionyl chloride (SOCl_2) and added to the hydroxyethylaminodipropionate methyl ester with cooling, maintaining the temperature below 20°C. After the addition was completed, the reaction was heated to 80°C to 90°C and held for 2 hours. The reactor was cooled to less than 30°C, and approximately 75 ml of water was added to destroy any residual thionyl chloride and liberate the free acid. The water and other volatiles were removed under vacuum and the product was purified by precipitation into isopropanol. The structures of the 2-chloroethylaminodipropionic acid and hydroxyethylaminodipropionate methyl ester were confirmed by NMR. Chlorine analysis of the 2-chloroethylaminodipropionic acid was determined to be 13.57 percent organic chlorine (98.7 percent of theoretical).

EXAMPLE 2

Preparation of an amino-multicarboxylic acid reagent
(2-chloroethylaminodipropionic acid).

The procedure according to Example 1 was used except that methyl acrylate was replaced with ethyl acrylate. The structures of the 2-chloroethylaminodipropionic acid and hydroxyethylaminodipropionate ethyl ester were confirmed by NMR. Chlorine analysis of the 2-chloroethylaminodipropionic acid was determined to be 13.61 (99% of theoretical) percent organic chlorine.

EXAMPLE 3

Preparation of zwitterionic monomer containing an amino-multicarboxylic functionality (DMPMA/CEPA).

A 25% solution of the 2-chloroethylaminodipropionic acid prepared in Example 1, 130 g, and 98.6 g of a 20.27% solution of NaOH (0.125 mole) was slowly added to a beaker containing 21.25 g of dimethylaminopropylmethacrylamide (DMPMA) while maintaining a pH of 9.2 to 9.4 and a temperature of 10°C to 15°C using an ice water bath. After the addition of the NaOH was complete, the temperature of the reaction mixture was raised to 40°C and maintained with stirring for three hours. The reaction product was cooled to approximately 25°C and stirring was continued for 16 hours. The product appeared light yellow in color. NMR spectral analysis indicated 100% of the monomer was synthesized.

EXAMPLE 4

Preparation of zwitterionic monomer containing an amino-multicarboxylic functionality.

A 50% solution of the 2-chloroethylaminodipropionic acid prepared in Example 1, 130 g, and 80 g of a 50% solution of NaOH was slowly added to a

beaker containing 85.0 g of a 50% aqueous solution of dimethylaminopropylmethacrylamide (DMAFMA) while maintaining a pH of about 9.0 and a temperature of 10°C to 15°C using an ice water bath. After the addition of the NaOH was complete, the temperature of the reaction mixture was raised to 40°C and maintained with stirring for three hours. The reaction product was cooled to about 25°C and appeared brownish yellow in color. The product had a pH of 9. NMR spectral analysis indicated 75% of the monomer was synthesized.

EXAMPLE 5

Preparation of zwitterionic monomer containing an amino-multicarboxylic functionality.

A 50% solution of the 2-chloroethylaminodipropionic acid prepared in Example 1, 130 g, and 74 g of a 50% solution of NaOH was slowly added to a beaker containing 85.0 g of a 50% aqueous solution of dimethylaminopropylmethacrylamide (DMAFMA) while maintaining a pH of about 8.0 and a temperature of 10°C to 15°C using an ice water bath. After the addition of the NaOH was complete, the temperature of the reaction mixture was raised to 40°C and maintained with stirring for six hours. The reaction product was cooled to about 25°C and appeared brownish yellow in color. The product had a pH of 8. NMR spectral analysis indicated 100% of the monomer was synthesized, as indicated by the disappearance of DMAFMA tertiary amine peak at 45 ppm, and the appearance of peak at 50 ppm due to quaternary ammonium peak. Some polymerization reaction was also observed.

EXAMPLE 6

Preparation of an aminomulti-carboxylate acid reagent, i.e., 2-chloroethyl, N-methylaminosuccinic acid.

A 250 ml 3-neck round bottom flask fitted with a water cooled condenser, mechanical stirrer and addition funnel was charged with 60 g (0.80 mole) of N-methylaminoethanol. Dimethyl maleate (115.3 g, 0.80 mole) was added slowly over about 30 minutes with agitation. The reaction was warmed to 45°C and stirred for 18 hours. When the reaction was complete, the product was transferred with 75 ml of toluene to a 1,000 ml 4-neck round bottom flask equipped with addition funnel, mechanical stirrer, oil bath and distillation head. The addition funnel was charge with 110 ml of thionyl chloride and added to the reaction slowly to keep the temperature at or below 35°C. After addition, the reaction was heated to 80°C for 30 minutes. The toluene was steam distilled until the head temperature reached 98 to 100°C for three minutes. The product was cooled and filtered and then analyzed and gave acceptable chlorine and NMR values, indicating the desired compound, i.e., 2-chloroethyl, N-methylaminosuccinic acid, had been prepared.

This reagent was reacted with DMAPMA in a similar procedure to the Example 3 to produce a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality.

EXAMPLE 7

Preparation of Copolymer of Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Methacrylic Acid/DMAPMA/CEPA prepared in Example 3 (38:29:13:20)

A mixture of 38 g of butyl acrylate, 29 g of methyl methacrylate, 13 g of methacrylic acid, and 22 g of ethanol, was prepared. Thirty percent of the mixture was heated to reflux with 0.74 g (dissolved in 11 g of ethyl alcohol) of tert butyl peroctoate initiator. After 5 minutes, the remaining seventy percent of the mixture was added dropwise by means of an addition funnel to the reactor over three hours. Simultaneously, in a separate addition funnel, 40 g of a 50% aqueous solution of the zwitterionic monomer prepared in Example 3 was added dropwise to the reactor over three hours. Two hours after starting the monomer slow adds, 25 g of 1.5% solution of initiator solution in ethanol was added over a period of two hours. The contents were held at reflux for another 4.5 hours. The contents were cooled.

Into 220 g of polymer solution at reflux, 12.1 g of 3-aminopropanol in 100 g of water was added to neutralize the carboxylate functionality of the copolymer. The contents were steam stripped to remove ethanol. The resulting copolymer emulsion was cooled, filtered, and diluted to 15% solids.

EXAMPLE 8 (Comparison)

Preparation of a Copolymer of Butyl acrylate/ Methyl methacrylate/Methacrylic acid/N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betaine inner salt (SPE).

The polymerization procedure according to Example 7 was used except that N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betaine inner salt (SPE) replaced the zwitterionic monomer of the invention.

EXAMPLE 9 (Comparison)

BALANCE which is available from National Starch and Chemical Company is prepared from Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Methacrylic Acid (44:43:13) according to a similar procedure as set forth in Example 7.

EXAMPLE 10

Comparison of Copolymers in Hair Spray Applications.

The zwitterionic polymer having aminodicarboxylic acid functionality prepared in Example 7 was evaluated in a 55% VOC hair spray application. The copolymer BALANCE, available from National Starch and Chemical Company, was also evaluated in a 55%VOC hair spray application. Eight evaluators compared hair tresses which were independently treated with each of the hair sprays, and made a determination as to which hair tress exhibited more desirable performance properties. The test results are summarized in Table I.

TABLE I

Polymer	<u>Gloss</u>	<u>Stiffness</u>	<u>Dry Comb</u>	<u>Flake</u>
Example 7 (Copolymer of invention)				
	7/8	8/8	4/8	4/8
Example 9 (BALANCE)				

The results in Table I show that seven out of the eight evaluators preferred the zwitterionic copolymer of Example 7 as compared to the commercially available copolymer BALANCE for gloss. Table I further shows that eight out of eight evaluators preferred the zwitterionic copolymer of Example 7 as compared to the commercially available copolymer BALANCE.

for stiffness properties. The evaluators determined that the dry-comb property and flake property were equal between the tresses. Thus, the results in Table I clearly show the superior stiffness properties of the copolymers of the invention as compared to commercially available copolymers.

EXAMPLE 11

Comparison of Copolymers in Hair Spray Applications.

The zwitterionic polymer having aminodicarboxylic acid functionality prepared in Example 7 was evaluated in a 55% VOC hair spray application. In addition, the copolymer prepared in Example 8 containing SPE was evaluated in a 55% hair spray application. Eight evaluators compared hair tresses which were independently treated with each of the hair sprays, and made a determination as to which hair tress exhibited more desirable performance properties. The test results are summarized in Table II.

TABLE II

Polymer	<u>Gloss</u>	<u>Stiffness</u>	<u>Dry Comb</u>	<u>Flake</u>
Example 7 (Copolymer of invention)	5/8	7/8	4/8	4/8
Example 8 (Copolymer with SPE)				

The results in Table II show that five out of the eight evaluators preferred the zwitterionic copolymer of Example 7 as compared to the copolymer of Example 8 for gloss. Table II further shows that seven out of eight evaluators preferred the zwitterionic copolymer of Example 7 as

compared to the copolymer of Example 8 for stiffness properties. The evaluators determined that the dry-comb property and flake property were equal between the tresses. Thus, the results in Table II clearly show the superior stiffness properties of the copolymers of the invention.

EXAMPLE 12

A polyurethane dispersant was prepared by reacting polypropylene glycol, isophorone diisocyanates, and dihydroxymethyl propionic acid.

An emulsion polymerization containing butyl acrylate, methyl methacrylate, and the DMA/MA/CEPA monomer prepared in Example 3 in a weight ratio of 30:70:0.7 was conducted in the presence of approximately 25 weight percent, based on the total weight of monomer, of the polyurethane dispersant.

The resulting copolymer was evaluated in a semi-gloss paint formula at 25% pigment volume concentration (PVC). The paint was evaluated for scrub resistance according to ASTM D 2486 using scrub resistance equipment Model #D10V available from Paul N. Gardner. The paint exhibited significantly higher wet adhesion (470 cycles) than a control containing no DMA/MA/CEPA monomer (270 cycles).

EXAMPLE 13

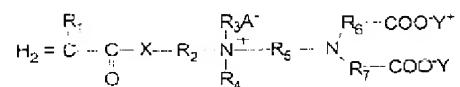
A mortar composition was prepared which contained the copolymer prepared in Example 12. The mortar composition exhibited a creamy, smooth texture which indicated mortar compatibility. In addition, the mortar composition provided easier pumping and filling of forms.

(26) 01-172330 (P2001-172330A)

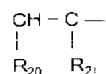
Changes and modifications may be made by those of ordinary skill
within the scope and spirit of the following claims.

3. Claims

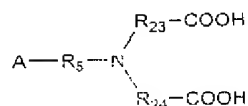
1. A zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)



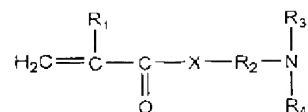
wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$ where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(\text{CH}_2)_m$ where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from



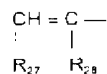
wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOY ; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide; and Y is independently a cation; said zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer, wherein the amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



and the amine containing monomer has Structure (III)



wherein R_{23} and R_{24} are independently selected from

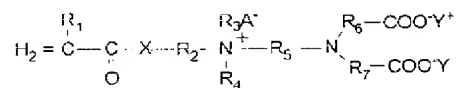


wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOH ; and

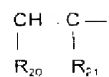
R_{28} is H or CH_3 .

2. The zwitterionic monomer according to Claim 1 wherein the amino-multicarboxylic acid is prepared by reacting ethanolamine with methyl acrylate followed by chlorination with thionyl chloride and hydrolysis to form 2-chloroethylaminodipropionic acid

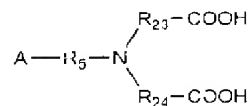
3. A polymerization product of a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)



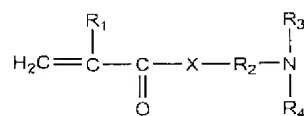
wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, R_2 is $(\text{CH}_2)_n$ where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(\text{CH}_2)_m$ where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from



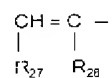
wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOY ; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide; and Y is independently a cation; said zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer, wherein the amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



and the amine containing monomer has Structure (III)

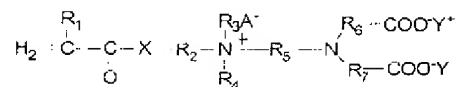


wherein R_{23} and R_{24} are independently selected from

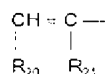


wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOH ; and R_{28} is H or CH_3 .

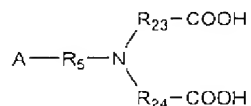
4. A hair treating composition comprising a polymer which comprises the reaction product of a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)



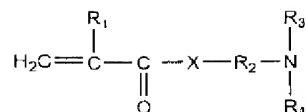
wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$, where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(\text{CH}_2)_m$ where m is 2 or 3, R_6 and R_7 are independently selected from



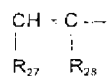
wherein R_{23} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COO^-Y^+ ; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide, and Y is independently a cation; said zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer, wherein the amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



and the amine containing monomer has Structure (III)

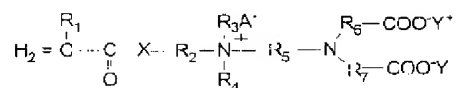


wherein R_3 and R_4 are independently selected from

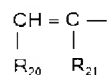


wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOH ; and R_{28} is H or CH_3 .

5. A coating composition comprising a polymer which comprises the reaction product of a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)

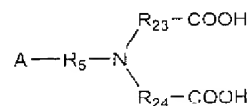


wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$ where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(\text{CH}_2)_m$ where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from

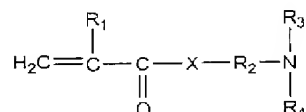


wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOY ; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide, and Y is

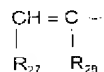
independently a cation; said zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer, wherein the amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



and the amine containing monomer has Structure (III)

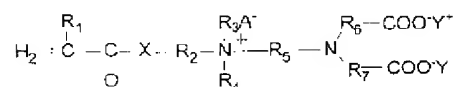


wherein R_{23} and R_{24} are independently selected from



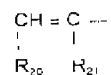
wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COOH ; and R_{28} is H or CH_3 .

6. A mortar composition comprising a polymer which comprises the reaction product of a zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)

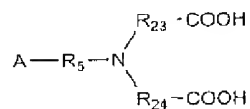


wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$, where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are

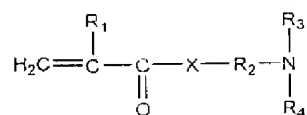
independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(CH_2)_m$ where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from



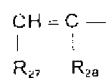
wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and $COOY$; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide; and Y is independently a cation; said zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer, wherein the amino-multicarboxylic acid has Structure (II)



and the amine containing monomer has Structure (III)



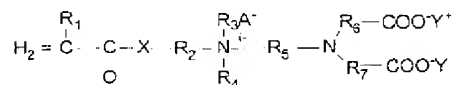
wherein R_{23} and R_{24} are independently selected from



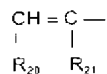
wherein R_{27} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and $COOH$; and R_{28} is H or CH_3 .

1. Abstract

A zwitterionic monomer having amino-multicarboxylic acid functionality having Structure (I)



wherein R_1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_2 is $(\text{CH}_2)_n$ where n is 2 to 12; R_3 and R_4 are independently an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms; R_5 is $(\text{CH}_2)_m$ where m is 2 or 3; R_6 and R_7 are independently selected from



wherein R_{20} is selected from the group consisting of H, CH_3 , and COO^-Y ; R_{21} is selected from H or CH_3 ; X is oxygen or nitrogen; A is a halide; and Y is independently a cation. The zwitterionic monomer is the reaction product of an amino-multicarboxylic acid and an amine containing monomer. Polymers prepared with the zwitterionic monomer are especially useful in hair treatment compositions to provide increased stiffness to hair, in coating formulations to increase the impact resistance, wet adhesion, and flexibility of the coating, especially wood coatings, and in mortar compositions to improve mortar compatibility, especially with redispersible powders.

2. Representative Drawing

None